

~~AA~~
AF

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

Plastic Age, Mar. 2002, pp. 130-132

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: April 19, 2005

Ikuzo Tanaka
Ikuzo Tanaka

ABRIDGED TRANSLATION

Plastic Age, Mar. 2002, pp. 130-132

Title: Characteristic Features of Polyimide-Silica Composites

Author: Hideki Goda and Takayuki Fujiwara

Speciality Chemicals Dept., R&D Center
Arakawa Chemical Industries, Ltd.

Introduction

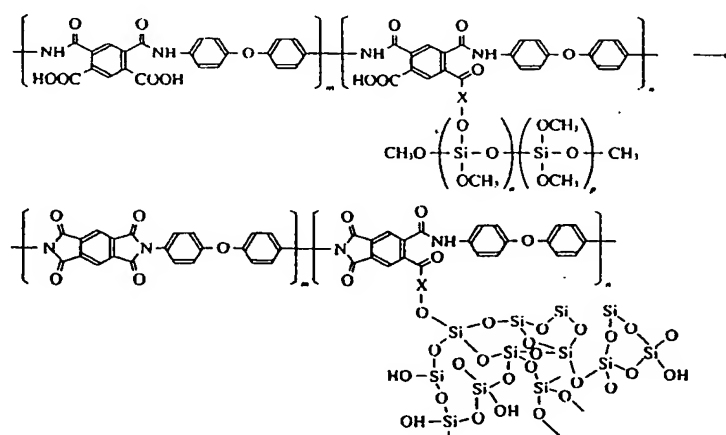
Recently, much attention has been paid to a sol-gel hybrid composition formed by hardening a sol-gel composition obtainable from the addition of a metal alkoxide represented by alkoxysilane to a polymer solution, and the sol-gel hybrid composition is in the stage for practical application. The organic/inorganic hybrid materials thus obtained make it possible to add various kinds of inorganic properties such as hardness, heat resistance, etc. not possessed in organic polymers alone to the organic polymers. With respect to polyimides, although their composites with silica have been reported, they are only composites dispersing fine particles having a particle size of microns, where the hydrogen bond interaction between silanol and a segment of polyamic acid or polyimide is established, these PAI-silica composites are not enough as those composed of fine silica particles having a particle size of ca. 1 μm .

Our newly established silica-hybridizing process using a sol-gel hybridizing process makes it possible to uniformly disperse super fine silica particles into a polymer film as compared with the sol-gel hybridizing process using the hydrogen bonding mentioned above. The silica-hybridizing process uses an alkoxysilane oligomer obtained by preliminarily polymerizing an alkoxysilane without using the corresponding alkoxysilane monomer, followed by subjecting a part of the alkoxysilane oligomer to having a functional group to be grafted to a specified position of a polymer. The grafted alkoxysilane oligomer portion is allowed to

evaporate a solvent contained therein and to harden the polymer simultaneously with sol-gel hardening, thereby obtaining silica. The resulting composite is constituted as a hybrid composition at a molecular level (molecular hybrid) undoubtedly having ultra fine particles with a particle size of a nanometer scale or less, and is formed on the remarkably wide selection of polymer kinds, solvents, conditions for the film formation, etc. as compared with those for the conventional sol-gel hybridizing process.

1. Preparation of Composites

Methoxysilane oligomer is a silane-modified polyamic acid solution ("composelane H800" manufactured by Arakawa Chemical Industries, Ltd.) composed of a main chain of a typical polyamic acid constituted by PMDA(pyromellitic acid) and ODA(oxadiazaniline), of which part is grafted by a methoxysilane oligomer as a side chain. This silane-modified polyamic acid was coated on a substrate, and followed by sol-gel hardening of the alkoxysilane portion simultaneously with ring closure reaction of the polyamic acid portion to provide a film of polyimide-silica composites (see scheme (1) below).



Scheme (1)

A surface of the polyimide-silica composites film (a weight ratio of polyimide/silica = 92/8) observed by a TEM is shown in Fig. 1 below, clarifying that super fine silica particles having a particle size of ca. 5 nm dispersed uniformly into the resin.

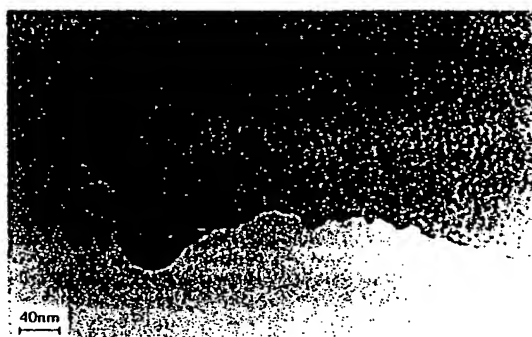


Fig. 1 Surface of polyimide-silica composites film by TEM

2. Mechanical Properties

Mechanical properties of the polyimide-silica composites film are superior in tensile strength and elastic modulus to those of polyimide film as shown in Table 1 below, regarding as very promising in the materials required the strength therein.

Table 1
Mechanical properties

Item	Unit	Silica Content (%)	
		0	8
Tensile Strength	MPa	107	199
Elongation	%	63.2	27.6
Elastic Modulus	GPa	1.5	4.02

The silane-modified polyamic acid solution was cast on several kinds of substrates and hardened them under the conditions mentioned above to obtain the respective films having a thickness of 25 μm coated on the corresponding substrates. Adhesion of the polyimide-silica hybrid composition film on the respective substrates was evaluated by a peeling

test with a grid pattern at right angles. The results are shown in Table 2 below.

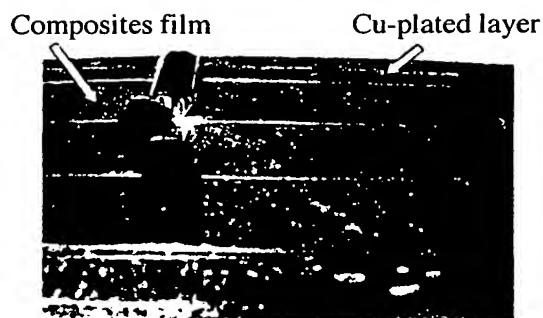
Table 2
Peeling test with grid pattern at right angles
(JIS K 5400)

Substrate	Silica Content (%)	
	0	8
SUS	×	○
Aluminum	×	△
Copper	×	△
Tinplate	×	×

Note: ○: 100-90/100,
△: 89-50/100, and
×: 49-0/100

Although the polyimide has no adhesion on almost all substrates, the polyimide-silica hybrid composition thus obtained is excellent in the adhesion to SUS, not stretched copper, etc., thereby showing the adhesion equal to epoxy resins, regarding as very promising in the two layer substrate with using no adhesive.

Since the adhesion of the polyimide-silica composites film has been developed after hardening, it is possible to directly make plating on the surface of the composites film (see Fig. 2 below). The direct plating as such makes is possible to obtain an electrically conductive thin film, regarding as very promising in a drastic decrease in the process cost due to no use of sputtering process.



(Released from Okuno Pharm. Ind. Co., Ltd.)

Fig. 2 Photograph of plated layer

A surface state of the composites film observed by an AFM shows a specific structure having unevenness of the surface, which presumably produces a good effect on the adhesion of the plating (see Fig. 3 below).

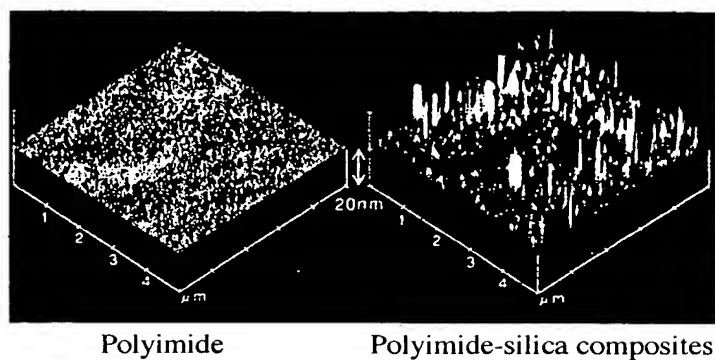


Fig. 3 Surface of film by AFM

3. Thermal Properties and Electrical Properties

As is clear from thermal properties of the polyimide-silica composites film shown in Table 3 below, the composites film is high in T_g while low in heat shrinkage, showing to be sufficient in reliability.

Table 3
Thermal properties

Item	Unit	Silica Content (%)	
		0	8
T _g	°C	412	445
Linear Expansion Coef.	ppm/°C	31	35
Heat Shrinkage	%	0.58	0.23
Thermal Conductivity	W/m k	0.95	0.64
Thermal Decomp. Temp.	°C	534	560

Table 4 below shows typical electrical properties of the composites film.

Table 4
Electrical properties

Item	Silica Content (%)	
	0	8
Dielectric Loss Tangent	3.42	3.42
Dielectric Constant	0.0077	0.0090

4. Future Perspective

Polyimide-silica composites are a new material having an excellent adhesion to substrate achieved by improving the adhesion to substrates, a weak point found in the conventional polyimides, based on the hybridizing effects of silica thereon. The polyimide-silica composites at a molecular level do not have the weak property as such, and thus the development of these composites might make it possible to extend the area of industrial application of the polyimides as engineering plastics.

ポリイミド - シリカハイブリッドの特性

合 田 秀 樹* 藤 原 隆 行**

はじめに

代表的なエンブラ材料であるポリイミドは、一般に芳香族テトラカルボン酸無水物と芳香族ジアミンを縮合して合成されるポリアミック酸を前駆体に閉環反応して得られる。このようなポリイミドは、耐熱性や電氣的性質が優れ、しかも柔軟性があるため、耐熱性材料や絶縁性材料として、フィルム、コーティング剤などの形態で、電線被覆、プリント基板、半導体層間絶縁膜、液晶配向膜、耐熱接着剤などの分野で幅広く用いられている。殊に近年、携帯電話、モバイルパソコン、液晶ディスプレイ、デジタルカメラなどの電子機器に用いられるフレキシブルプリント基板 (FPC) やテープオートメーテッドボンディング (TAB) テープの需要は顕著に増大してきている。一般にポリイミドフィルムを上記プリント基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されているが、ポリイミドフィルムに比較して、接着剤の耐熱性などの物性が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないで、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可

塑性ポリイミドを熱圧着させたポリイミド基材が開発されている。しかし、これらの方法によって得られるポリイミドの銅箔積層体は、接着強度が小さく、ファインピッチ化、高周波化に必要となる凹凸の少ない (表面粗度の小さい) 銅箔には使用が困難であり、加えて熱可塑タイプでは耐熱特性が十分ではないという問題点も指摘されている。

さて、ポリマー溶液にアルコキシシランに代表される金属アルコキシドを添加し、ゾル-ゲル硬化することによってできるゾル-ゲルハイブリッドが、各分野で注目を浴び、実用化が進みつつある¹⁾。こうしてできる有機/無機ハイブリッド材料は、硬度、耐熱性などポリマー単独では得られない種々の無機特性をポリマー材料に付与することができる。一般に、ハイブリッド組成物中のシリカの割合を増したり、複合レベルが高くなる (粒子径が小さく) と、これらハイブリッド効果はより顕著になる。これらのゾル-ゲルハイブリッド材は概して、シリカ生成の過程で生じるシラノールとポリマーとの間の水素結合性相互作用によって、シリカの粒子成長、相分離を抑え、ナノスケールの複合体を作製することを目的としている。

ポリイミドにおいてもゾル-ゲル硬化を応用したシリカのハイブリッド作製の試みが多数なされている。代表的なものは、ポリアミック酸溶液中にアルコキシシランを添加し、シラノール縮

合反応とポリアミック酸のイミドへの閉環反応を同時に行うことで複合体が得られるとの報告がある^{2), 3)}。これらのハイブリッド材料は、シラノールとポリアミック酸やポリイミドのセグメント間のできる水素結合性相互作用を利用したものであるが十分ではなく、ミクロンサイズの複合化に留まっている。更に、シラカップリング材変性したポリアミック酸を利用した例もあるが、1 μ m 程度の粒子径を持つシリカ分散体であった⁴⁾。

我々はゾル-ゲルハイブリッド技術を応用した新たなシリカハイブリッド手法を確立し、様々なポリマー材料に応用してきた^{5), 6)}。この方法を用いると、上記の水素結合を利用したゾル-ゲルハイブリッド法に比べ、ポリマーフィルム中により微細なシリカをより均一に分散することができる。当社のハイブリッド作製法においては、アルコキシシラン単量体を使用せず、アルコキシシランオリゴマーを使用する。更にこのアルコキシシランオリゴマーの一部に官能基を持たせ、その官能基を利用してポリマーの特定の位置へアルコキシシランオリゴマーをグラフト化させる。グラフト化したアルコキシシランオリゴマー部位は、溶剤の蒸発、ポリマーの硬化と同時にゾル-ゲル硬化し、シリカへと導かれる。前記手法によるハイブリッド体は、確実にナノスケール以下の分子レベルのハイブリッド (モレキュラーハイブリッド) を作

* Hideki Goda

** Takayuki Fujiwara
荒川化学工業 (株) 研究所 化成品部
Tel. 06-6939-8549
Fax. 06-6934-3228

製し、ポリマー種、溶剤、製膜条件など選択範囲も、従来のゾル-ゲルハイブリッド法に比べ格段に広い。

本稿では、ポリイミドをマトリックスとして、超微細シリカが極めて均一に分散したポリイミド-シリカハイブリッド作製法、及びその材料物性について解説する。

1. ハイブリッドの作製

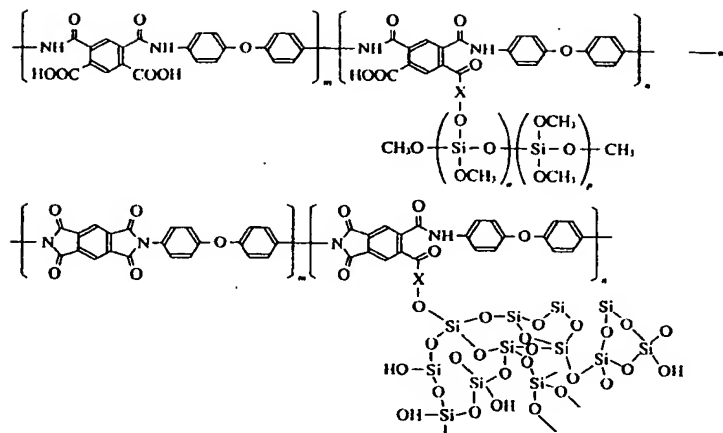
当社のメトキシシランオリゴマーがグラフト化したシラン変性ポリアミク酸溶液<コンポセランH800>は、主鎖がPMDA（ピロメリット酸）とODA（オキサジアニリン）で構成される典型的なポリアミク酸であり、一部に側鎖としてメトキシシランオリゴマーがグラフト化されている。このシラン変性ポリアミク酸を基材に塗布し、アルコキシシラン部位のゾル-ゲル硬化とアミク酸部位の脱水閉環を行うことにより、ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムが作製できる〔式（1）〕。

本方法で作製したポリイミド-シリカハイブリッドフィルム〔ポリイミド/シリカ=92/8（重量比）〕の透過型電子顕微鏡（TEM）画像を図1に示す。このTEM画像より、樹脂中に粒子径が約5nmのシリカの超微粒子が極めて均一に分散していることが確認できた。

2. 力学的特性

ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムの力学的特性を表1に示す。ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムは、ポリイミドフィルムに比べ、破断強度と引張り弾性率が大きく向上しており、特に強度が要求されるTABテープや電線被覆材、耐熱ベルト材として有望である。

シラン変性ポリアミク酸溶液を各種基材にコーティング、上記条件で硬化させ、ポリイミド-シリカハイブリッド（膜厚25μm）の各種基材に対する



式（1）

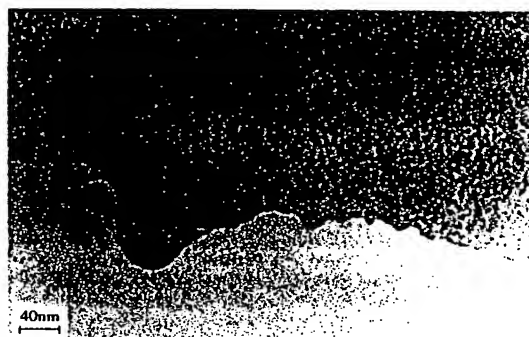


図1 ポリイミド-シリカハイブリッドのTEM画像

表1 力学的特性

物性項目	単位	SiO ₂ (wt%)	
		0	8
破断強度	MPa	107	199
引張り伸び	%	63.2	27.6
引張り弾性率	GPa	1.5	4.02

表2 ゴバン目剥離試験（JIS K 5400）

基 材	SiO ₂ (wt%)	
	0	8
SUS	×	○
銅（未処理）	×	○
アルミニウム	×	△
ブ リ キ	×	×

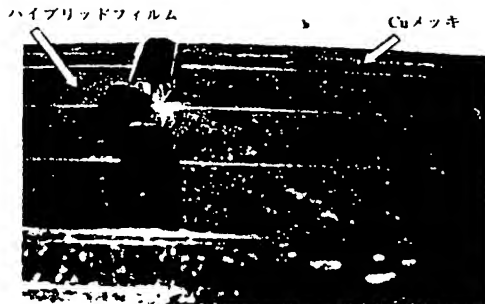
○：100～90/100，△：89～50/100，×：49～0/100

密着性をゴバン目剥離試験で評価した（表2）。

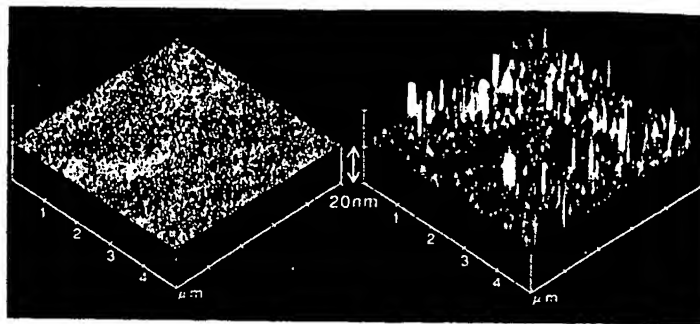
ポリイミドがほとんどすべての金属基材に対して、全く密着せず、接着剤を必要とするのは前述のとおりである。一方、ポリイミド-シリカハイブリッドは無類の接着性を示し、SUS、未処理

圧延銅などの金属に対してエポキシ樹脂同等の接着力を示す。電解銅箔などFPCやTABで使用する銅箔に対する密着性も十分であり、接着剤を使用しない2層基板として有望である。

また、ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムの無機材密着力は硬化後に



(奥野製薬工業㈱にて試作)
図2 メッキ写真



ポリイミド ポリイミド-シリカハイブリッド
図3 フィルム表面のAFM画像

表3 熱的特性

物性項目	単位	SiO ₂ (wt%)	
		0	8
T _g	℃	412	445
線膨張係数	ppm/℃	31	35
熱収縮率	%	0.58	0.23
熱伝導率	W/m·k	0.95	0.64
熱分解温度	℃	534	550

も発現するため、フィルム表面に直接メッキ処理を施すことも可能である(図2)。直接メッキ加工ができれば、エポキシ樹脂を絶縁材料として使用するFR-4プリント基板同様、導電層の薄膜化が可能であり、スパッタリングを必要としないためコストメリットも大きい。

図3に示すAFMによると、ハイブリッドフィルムの表面は凹凸を持った特殊な構造を持っていることが分かる。これらの表面構造も、メッキ密着性に良い影響を与えていると考察している。

3. 熱的特性と電気的特性

ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムの熱的特性を表3に示す。ハイブリッドフィルムは高T_gで、しかも熱収縮率が小さくなっており、信頼性の高さが伺える。

表4には代表的な電気的特性を示す。

表4 電気的特性

物性項目	SiO ₂ (wt%)	
	0	8
誘電正接	3.42	3.42
誘電率	0.0077	0.0090

4. 今後の展望

ポリイミド-シリカハイブリッドは、ポリイミドの弱点であった基材密着性を、シリカのハイブリッド効果により大幅に改善した新規材料である。シリカのモレキュラーハイブリッドにより、前述のようにポリイミドに劣る物性は特になく、本ハイブリッドの開発

によって、エンブレとしてポリイミドの応用範囲が新たに広がっていくことを期待している。

参考文献

- 1) Novak, B.C., *Adv. Mater.*, 5, (6), 422 (1993).
- 2) Morikawa, A., Iyoku, Y., Kakimoto, M., Imai, Y., *Polymer Journal*, 24, (1), 107 (1992).
- 3) 鈴木和則, 室内謙吾, 電気学会全国大, 633 (2000, 2).
- 4) Wang, S., Mark, J. E., *Macromolecular reports*, A31, 411 (1994).
- 5) Goda, H., Frank, C. W., *Polym. Mater. Sci. Eng. (PMSE)*, 77, 532 (1997).
- 6) 合田秀樹, 第49回高分子討論会, 49, [6], 4256 (2000).

好評発売中

プラスチック成形加工業に関する約100の法律・省令のガイドブック プラスチック成形加工関連法令集

監修 井手勝也/平林隆治/飯田 惇

体裁 B5判 200頁
定価 4,200円(送料別)

本書は、プラスチック成形加工業の経営に関する法律・省令を総合的に収録、規制関係のみならず、各種優遇税制や補助金・助成金の交付など、事業者の立場に立ち優しく簡潔に解説する。

目次
I. 労働関連法令
II. 工場立地・設備関連法令
III. 税制関連法令
IV. 環境関連法令
V. 製品品質関連法令
VI. 中小企業関連法令
VII. その他関連法令

(株)プラスチック・エージ

Tel. 03-3256-1951/06-6532-5484
Fax. 03-3256-1954/06-6532-5710
<http://www.plasticsage.co.jp/pub.html>